**文章编号**: 1001-3806(2003)05-0453-04

# 脉冲激光沉积薄膜技术研究新进展

敖育红 胡少六 龙 华 徐业斌 王又青 (华中科技大学激光技术国家重点实验室,武汉,430074)

摘要:脉冲激光沉积薄膜是近年来发展起来的使用范围最广、最有希望的制膜技术。陈述了其原理、特点、研究方法,总结了超快脉冲激光、脉冲激光真空弧、双光束脉冲激光沉积等最新的 PLD 薄膜制备技术研究进展。 关键词:超快脉冲激光沉积;双光束脉冲激光沉积;脉冲激光真空弧薄膜制备;薄膜技术 中图分类号: O484.1 文献标识码: A

## Study on pulsed laser deposition technology

Ao Yuhong, Hu Shaoliu, Long Hua, Xu Yebin, Wang Youqing (National Laboratory of Laser Technology, HUST, Wuhan, 430074)

Abstract : The processes of pulsed laser deposition (PLD) technology one of the most attractive thin film preparation methods, are described. The properties are listed in contrast with other methods. The fundamental approaches and the latest appropriate developments in PLD with ultra-fast pulsed laser ,pulsed-laser-arc ,and dual-beam lasers are discussed in detail.

Key words: ultra-fast pulsed laser deposition; dual-beam lasers; pulsed laser vacuum arc; thin technology

## 引 言

纳米薄膜由于其特殊的量子尺寸效应、表面效 应和宏观量子隧道效应等成为现代凝聚态物理和材 料科学研究中的一个重要研究领域。近年来,人们 对纳米薄膜的制备、结构、性能和应用前景进行了众 多的研究。长期以来,人们发展了真空蒸发沉积、磁 控溅射沉积、粒子束溅射沉积、金属有机物化学气象 沉积(MOCVD)和分子束外延(MBE)等制膜技术和 方法。上述方法各具特色和使用范围,也有各自的 局限性。脉冲激光沉积(PLD)薄膜技术是各种制备 薄膜方法中最简单、使用范围最广、沉积速率最高 的。PLD 技术以 1987 年贝尔实验室成功制备出高 质量的高温超导薄膜为开端而得到了迅速发展和应 用,成为人们研究的热点。迄今,PLD 已经可以沉 积类金刚石薄膜、高温超导薄膜、各种氮化物薄膜、 复杂的多组分氧化物薄膜、铁电薄膜、非线性波导薄 膜、合成纳米晶量子点薄膜等。作者详细总结了超 快脉冲激光、脉冲激光真空弧、双光束脉冲激光沉积 等最新的 PLD 薄膜制备技术研究进展,对加速 PLD

作者简介: 敖育红, 女, 1976 年 5 月出生。硕士研究 生。从事准分子脉冲激光沉积薄膜技术方面的研究工作。 收稿日期: 2003-01-20: 收到修改稿日期: 2003-03-22 技术的商业化使用进程有指导作用。

# 传统脉冲激光沉积薄膜的原理

传统的脉冲激光沉积(PLD)薄膜的原理如图 1



图 1 脉冲激光沉积装置示意图

所示。一般认为分 3 个过程:(1)激光与固体表面作 用生成等离子体过程;(2)等离子体向基片方向的定 向局域等温绝热膨胀发射:靶表面等离子体区形成 后,这些等离子体继续与激光束作用,将进一步吸收 激光束的能量而产生电离,使等离子体区的温度和 压力迅速提高,使得在靶面法线方向有比较大的温 度和压力梯度,使其沿靶面法线方向向外作等温(与 激光作用时)和绝热(激光终止后)膨胀发射,这种膨 胀发射过程极短(10<sup>-8</sup>s~10<sup>-3</sup>s),具有瞬间爆炸的 特性以及沿靶面法线方向方的细长的等离子体区, 即所谓的等离子体羽辉,其空间分布形状可用高次 余弦规律 cos<sup>n</sup> 来描述<sup>[1]</sup>,为相对于靶面法线的夹 角,n的典型值为 5~10,并随靶材而异,实验结果 表明,在激光能量密度在(1~100)J/cm<sup>2</sup>范围内时, 等离子体能量分布在(10~1000)eV 之间,其最大几 率分布在(60~100)eV,这些等离子体的能量远高 于常规蒸发产物和溅射离子的能量;(3)等离子体羽 和基片表面相互作用,在基片表面生长成膜:绝热膨 胀后的等离子体在基片表面迅速冷却沉积成膜。

随着激光器技术的发展,传统研究中该技术所 使用的主要激光器参数可列出,如表1所示<sup>[2]</sup>。

	the L		마카가 누 바고	見いたの
激光器类型	波长	脉冲能	脉/甲频	脉/屮苋
	/ nm	量/J	率/Hz	<b>度</b> / s
CO <sub>2</sub> TEA 激光器	10600	7.0	10	$(2 \sim 3) \times 10^{-6}$
Nd YAG激光器	1064	1.0	20	$(7 \sim 9) \times 10^{-9}$
二次谐波激光器	532	0.5	20	$(5 \sim 7) \times 10^{-9}$
三次谐波激光器	355	0.24	20	$(4 \sim 6) \times 10^{-9}$
XeCl 准分子激光器	308	2.3	20	40 ×10 <sup>-9</sup>
ArF 准分子激光器	193	1	50	$(1 \sim 4) \times 10^{-9}$
KrF 准分子激光器	248	1	50	$(1 \sim 4) \times 10^{-8}$

表1 传统 PLD 技术中所用激光器的典型参数

# 2 脉冲激光沉积薄膜技术的特点和研究方法

PLD 实验方法看似简单而机理却极其复杂,为此,人们进行了采用各种可行装置进行实时监控、分析的大量研究,以便能够精确分析、监控薄膜在原子层尺度上的外延生长,该技术称为激光原子层外延。 其中,高能电子衍射(RHEED)技术是一种较为成熟 和常用的方法<sup>[3]</sup>,它把传统的分子束外延技术 (MBE)与脉冲激光制膜技术的优势进行了有机结 合,是制备高质量外延薄膜,特别是多层及超晶格膜 的有效方法。它的装置如图 2 所示。原理为:如果



图 2 激光分子束外延沉积薄膜装置图 a—MBE腔 b—化学导波板 c—电子束源 d—衬底台架 e— RHEED 探测器 f—TTL 照相机 g—RHEED 衍射信号显示屏 薄膜按二维原子层方式生长,RHEED 谱随膜层按 原子尺度的增加将发生周期性的振荡。当新的一层 膜开始生长时,RHEED 谱强度总是处于极大值,其 振荡周期对应的膜厚就是每一新的外延层的厚度。 此外,如发射光谱法、质谱仪、高速 CCD 摄影法、光 电子能谱仪、石英晶体振荡膜厚监测仪等也常用于 制膜过程中等离子体诊断和结构、成分的实时监控 分析。

与其它沉积薄膜的方法相比,该技术简单且有 如下优点<sup>[4]</sup>:(1)具有保成分的特点,可制备和靶材 成分一致的多元化合物薄膜;(2)可蒸发金属、半导 体、陶瓷材料等无机难熔材料;(3)易于在较低温度 下原位生长取向一致的织构和外延单晶膜;(4)灵活 的多靶装置,易于多层膜和超晶格薄膜的生长;(5) 使用范围广,沉积速率高(可达(10~20)nm/min), 目前,人们正在探讨其对更多新材料的适用性。

然而脉冲激光沉积的薄膜表面存在着大小不一 的颗粒,且面积小、均匀性差。而商业应用要求大颗 粒少于1个/cm<sup>2</sup>,这是该技术目前难以商业化的主 要原因之一。为了克服这些致命缺点,人们针对成 膜机理和实验手段进行了大量的研究和改进,其中 实验参数的优化和新型超短皮秒或者飞秒激光器的 使用是关键。

实验参数的优化是制备优质膜技术的关键所 在。其主要参数如激光波长、激光能量强度、脉冲重 复频率、衬底温度、气氛种类、气压大小、离子束辅助 电压电流、靶-基距离等的优化配置是制备理想薄膜 的前提。另外,靶材和基片晶格是否匹配,基片表面 抛光、清洁程度均影响到膜-基结合力的强弱和薄膜 表面的光滑度。粒子束放电辅助[5]能够筛分沉积 到基片的粒子取向、增加薄膜表面的光滑度;采用合 适大小的激光能量强度、靶-基距离、基片旋转法、或 能过滤慢速大质量粒子的斩波器等均可起到光滑表 面的作用。为了能采用 PLD 法制备大面积均匀薄 膜.本室研究人员设计了激光圆形扫描和激光复合 扫沉积薄膜方式,使激光束可以按一定的轨迹旋转, 旋转的激光束射入真空系统中剥离靶材,其等离子 体云再作用到以一定角速度旋转的基片上成膜。经 过参数优化,可以得到均匀性优于 98 %、直径大于 50mm 的大面积薄膜<sup>[6]</sup>。

通过计算机仿真方法来优化实验参数也是很有 指导意义的,主要的仿真方法有数值分析法和蒙特 卡罗模拟方法。其中,蒙特卡罗方法是由 Bird 在计 算单一气体松弛问题时最先采用的<sup>[7]</sup>。其实质是 用适当数目的模拟分子代替大量的真实气体分子, 用计算机模拟由于气体分子运动碰撞、运动而引起 的动量和能量的输运、交换、产生气动力和气动热的 宏观物理过程,从而可以较数值分析方法更真实地 仿真实验的真实情况。Itina<sup>[8~10]</sup>等把 Bird 的思想 在脉冲激光沉积薄膜过程模拟方法中进行了一系列 比较成功的应用,详细考虑了原子沉积、扩散、成核、 生长和扩散原子的再蒸发,及不同背景气体、不同气 压对不同质量数的粒子的作用差异,对薄膜沉积速 率等做了许多成功的估算。如模拟得出 25Pa 的压 强下质量数小(小于 27)的粒子、40Pa 压强下质量数 较大(如 60 左右)的粒子沉积均匀性可达到最好。

## 3 脉冲激光沉积薄膜技术的最新发展方向

目前,脉冲激光沉积薄膜技术作为实用范围最 广的方法被广泛用于高温超导薄膜、铁电薄膜、光电 薄膜、半导体薄膜、金属、超硬材料薄膜等的制备和 研究。现在,该技术的商业使用化目标被提上日程, 其今后的发展也主要有3个方向。

## 3.1 超快脉冲激光沉积(ultra-fast PLD)技术

即采用皮秒或飞秒脉冲激光沉积薄膜的技术。 随着激光技术的发展,使人们用皮秒、飞秒脉冲激光 制备薄膜的探索成为可能。1997年,澳大利亚的 Gamaly等<sup>[11]</sup>最早提出并设计制成了飞秒脉冲激光 沉积薄膜装置。随后皮秒和飞秒脉冲激光淀积技术 在美国、欧洲和澳大利亚等多个国家兴起,并在相关 国际会议上有初步报道。

该技术采用低脉冲能量和高重复频率的方法达 到高速沉积优质薄膜的目的,原因是:(1)每个低能 量的超短脉冲激光只能蒸发出很少的原子,故可以 相应地阻止大颗粒的产生。高达几十兆赫兹的重复 频率可以使产生的蒸气和衬底相互作用,可以补偿 每脉冲的低蒸发率而在整体上得到极高的沉积速 率。同时也能有效阻止传统 PLD 技术沉积过程中 由于靶材的不均匀性、激光束的波动性及其它的不 规律性产生的大颗粒,是除用机械过滤方法来阻止 大颗粒到达基片的措施之外来改善薄膜的表面质量 的另一个好方法。故 ultra-fast PLD 技术对克服传 统 PLD 制备薄膜的表面大颗粒的缺点很有效。(2) 由于重复频率达几十兆赫兹,使每个脉冲在空间上 很近,这样,可以通过使激光束在靶材上扫描、快速 连续蒸发组分不同的多个靶材制得复杂组分的连续 薄膜。使用 ultra-fast PLD 可以用来高效优质地生 产多层薄膜、混合组分薄膜、单原子层膜。

1997 年,澳大利亚国立大学激光物理中心设计 和制成了第1套飞秒脉冲激光沉积设备,结果发现, 所制得的类金刚石薄膜微观粗糙度仅在原子厚度范 围<sup>[12]</sup>,比传统方法得到了极大改善。2002 年,西安 的刘晶儒等<sup>[13]</sup>也进行了类似报道。比较发现,飞秒 脉冲淀积的碳膜 SP<sup>3</sup> 键含量比纳秒脉冲淀积的高; 纳米脉冲剥蚀得到的主要是 C<sup>\*</sup>,C<sup>+\*</sup>,C<sup>2\*</sup>,而皮 秒、飞秒脉冲得到的则只有 C<sup>2+\*</sup>。为此,展开了超 短脉冲激光与靶材作用机理的探讨。目前认为,这 是由于脉宽短于 1ps,在脉冲作用时间内就没有电 子和离子间的能量交换;而传统方法中纳秒级脉宽 激光的作用机理是:先是产生蒸气,待蒸气能量在后 续脉冲作用下超过能量阈值后再离子化。故相比之 下,ultra-fast PLD 没有产生热的激波,所吸收的激 光能量高效地转移到被剥离粒子中去了。

简而言之,目前已知 ultra-fast PLD 技术的 3 个 特点主要表现在:(1) 采用较低的单脉冲能量来抑止 大颗粒的产生;(2) 重复频率足够高,可以快速扫过 多个靶材得到复杂组分的连续薄膜,制膜效率较高; (3) 沉积率是传统 PLD 方法的 100 倍。目前,利用 飞秒脉冲激光制备薄膜技术在超导领域已经进行了 123 种超导体制备的尝试,初步研究表明,利用飞秒 激光能淀积出较纳秒脉冲激光光滑性好、膜基结合 力强、外延取向性强的薄膜。此外,在超快脉冲激光 与固体交互作用方面仍有许多尚不为人们理解的有 趣现象待人们去研究解释,以加速脉冲激光沉积薄 膜技术的实用化进程。

# 3.2 脉冲激光真空弧(pulsed laser vacuum arc)薄 膜制备技术

它是结合脉冲激光沉积和真空弧沉积技术而产 生的,其原理图<sup>[14]</sup>见图 3。其基本原理为:在高真



#### 图 3 激光真空弧沉积装置原理图

空环境下,在靶材和电极之间施加一个高电压,脉冲 激光由外部引入并聚焦到靶材表面使之蒸发,从而 在电极和靶材之间引发一个脉冲电弧。该电弧作为 二次激发源使靶材表面再次激发,从而使基体表面 形成所需的薄膜。在阴极的电弧燃烧点充分发展成 为随机的运动之前,通过预先设计的脉冲电路切断 电弧。电弧的寿命和阴极在燃烧点附近燃烧区域的 大小,取决于由外部电流供给形成的脉冲持续时间。 通过移动靶材或移动激光束,可以实现激光在整个 靶材表面扫描。由于具有很高的重复速率和很高的 脉冲电流,该方法可以实现很高的沉积速率。

它综合了前者的可控制性和后者的高效率的优 点,可获得一个具有很好可控性的脉冲激光激发的 等离子体源。可以实现大面积、规模化的薄膜制备 以及一些具有复杂结构的高精度多层膜的沉积。该 技术在一些实验研究和实际应用中已经展现出其独 特优势,尤其是在一些硬质薄膜和固体润滑材料薄 膜的制备方面将有十分广泛的应用,成为一种具有 广泛应用前景的技术。

这方面已经进行的研究主要有:(1)1990年,德 国的 Siemroth 等人<sup>[15]</sup>首次利用 laser-arc 技术成功 制备了类金刚石薄膜,之后又通过调节参数,制备了 从类金刚石、类石墨到类玻璃态等不同类型的碳膜、 该技术在合金钢、非合金钢、硬金属、铜、铝合金以及 黄铜等基体表面制备高硬度、低摩擦系数和高耐磨 的类金刚石薄膜,通过该技术制得的类金刚石薄膜 已经可达到光学应用标准,该技术已经在工业上如 钻头、切销刀具、柄式铣刀、粗切滚刀和球形环液流 开关等得到了应用:(2)多层膜和各种金属及合金薄 膜的制备研究。其可控制性好,阴极靶材表面的激 发均匀且有效,使其很适合于复杂和高精度的多层 膜的沉积。自 Ti/ TiC 多层膜后,在 Al-C, Ti-C, Fe-Ti,Al-Cu-Fe 等纳米级多层、单层膜上的实验都取得 成功,制得的多膜层与膜基结合很好,单层膜光滑致 密。在这方面,德国的科学家走在前列,国内仅清华 大学研制出了一台脉冲激光真空弧沉积设备,并开 始了这方面的研究。

#### 3.3 双光束脉冲激光沉积(DBPLD)薄膜

双光束脉冲激光沉积 (DB PLD) 技术是采用两 个激光器或对一束激光分光的方法得到两束激光, 同时轰击两个不同的靶材,并通过控制两束激光的 聚焦功率密度,以制备厚度、化学组分可设计的理想 梯度功能薄膜,可以加快金属掺杂薄膜、复杂化合物 薄膜等新材料的开发速度。其装置图见图 4<sup>[16,17]</sup>。

已经进行的探索主要有:(1)日本于 1997 年最 早进行了用 DB PLD 方法在玻璃上制备了组分渐变 的 Bi- Te 薄膜的研究,即在温度(200~350) 时,将 一束光分为两束,同时轰击 Bi 和 Te 靶,在靶基距离 为 30mm 时制得的薄膜水平面上 10mm 距离内组分



#### 图 4 双光束脉冲激光沉积装置图

1 — 激光束 2 — 分束器 3 — 反射镜 4 — 光束能量控制器 5 — 掺 杂孔 6 — 聚焦镜 7 — 激光窗口 8 — PLD 沉积腔 9 — 掺杂靶 10 — 靶材 11 — 通气管 12 — 衬底加热器 13 — 衬底 14 — 等离子 体羽辉 15 — 靶台

分布为 Bi Te = 1 1.1~1 1.5,电热系数和阻抗系 数分别约为 170 $\mu$ V/ K和 2 ×10<sup>-3</sup> cm,该研究为 把 DB PLD 技术应用到设计梯度电热材料做了有意 义的探索; (2) 新加坡的 Ong 等<sup>[16]</sup>用 DB PLD 技术 同时对 YB CO 和 Ag 靶作用,通过精确控制两束光 的强度,较如意地实现了原位掺杂,在膜上首次观察 到 150 $\mu$ m 的长柱状 Ag 结构,这对制备常规超导体 和金属超导 Josephson 结有实用意义; (3) 德国的 Schenck 和 Kaiser 采用 DB PLD 技术用 Ba TiO<sub>3</sub> 和 Sr TiO<sub>3</sub> 为靶材制备了 BST 系列陶瓷薄膜,目前,他 们正进行 NiO 和 Au 等的掺杂研究。

在国内,王又青等率先开始了这方面的研究。 拟选用金属靶材如 Al,Cu,Si,Mg 和 Ag 等,通过控 制各个光束的能量强度和作用时间以望制备出核聚 变所需要的组分渐变的掺杂梯度薄膜靶。该方法正 在进一步的发展与完善中。如果能成功地辅以温 度、气氛种类和压强、光强,采用可旋转多靶座的装 置,可望解决用普通方法制备复合薄膜时反复制备 组分不同的靶材如 YBCO<sub>x</sub>,Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>等的问 题,则可以大大提高制备薄膜的效率。

## 4 结 论

在对传统脉冲激光沉积薄膜技术的原理、研究 方法等简要介绍的基础上,详细介绍了超快脉冲激 光、脉冲激光真空弧、双光束脉冲激光沉积等最新的 PLD薄膜制备技术研究进展。

#### 参考文献

 [1] 刘大明. 激光淀积超导薄膜过程中的等离子体研究. 华中理工 大学博士论文,1993:9.
 (下转第 459 页)



Fig. 10 The smoothed curve ( $U_p = 723 \text{ mV}$ )

## 3 实验结果分析

由前面测试的数据可以得到,当1mm材料前表 面反射的光使在积分球上的光电管电压上升到 700mV后下降(见图4),2mm材料对应的为800mV (见图6),3mm材料对应的为889mV(见图8),4mm 材料对应的为723mV(见图10)。通过光电管的光 电转换性质可以得到1mm材料表面对应的烧蚀平 均功率为8.8W,2mm材料表面对应的烧蚀平均功 率为10W,3mm材料表面对应的烧蚀平均功率为 11.8W,4mm材料对应的烧蚀平均功率为9.7W。 通过测量的光斑能量分布图图2可以知道,光束能 量的时空分布满足某阶高斯分布。

I

$$= I_0 \exp(-r^2/r_0^2)$$
 (1)

两边同时积分有:

$$\int_{0}^{r_{0}} 2 r I dr = \int_{0}^{r_{0}} 2 r I_{0} e^{-\frac{r}{r}/r_{0}^{2}} dr \qquad (2)$$

且  $P = r_0^2 \cdot I$ ,  $P_0 = r_0^2 \cdot I_0$ , F = P/S,  $F_0 = P_0/S$ ,  $S = r_0^2$ ,上式积分后可得:

#### (上接第 456 页)

- [2] Kaczmarek S M. SPIE, 1997, 3187:129 ~ 134.
- [3] 陈正豪. 物理,1995,24(12):720.
- [4] 丘军林,程祖海.工业激光技术.武汉:华中科技大学出版社, 2001:318.
- [5] Norton D P. Science ,1996 ,274 :755.
- [6] Wang Y Q , Huang X T , Wu Ch et al. SPIE , 1999 , 3862 : 493 ~ 497.
- Bird G. Molecular gas dynamics. Clarendon: Oxford, 1976: 50 ~ 90.
- [8] Itina E , Tokarev V N , Marine W.J Chem Phys , 1997 , 106 (21) : 8905 ~ 8912.
- [9] Itina E. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,

 $I_0 = \frac{F}{1 - e^{-1}}$ (3)

*P*为光斑的平均功率, *F*为光斑的平均功率密度; *P*<sub>0</sub>为光斑中心的峰值功率, *I*<sub>0</sub>为光斑的中心光强; 通过靶斑仪得到光斑直径为 20mm。这样可以通过 上面的计算公式得到: *I*<sub>0</sub> = 14W/cm<sup>2</sup> (对应图 3); *I*<sub>0</sub> = 15.8W/cm<sup>2</sup> (对应图 5); *I*<sub>0</sub> = 18.7W/cm<sup>2</sup> (对应 图 7); *I*<sub>0</sub> = 15.3W/cm<sup>2</sup> (对应图 9)。

#### 4 讨 论

由实验和分析得到的结果没有相应的数据进行 比对,但是初步得到的结果还是具有一定的参考意 义。上面的测试方法能实时监测功率变化引起材料 表面烧蚀的真实物理过程。但是,由于功率上升过 程的热量累积会对烧蚀阈值的测试带来一定的误 差,使测试数据偏小,在加上实验采集系统的误差来 源多,使得信号的准确分辨很困难,因此,实验测得 的值只能作为参考值。但只要能够减小热量积累的 影响,降低系统误差,使得反射率的转折点能精确判 断,该测试方法是可行的。

该论文的实验工作得到了中国工程物理研究院 流体物理研究所 113 室的大力支持,特此感谢!

#### **参考文献**

- [1] Klein C A. AIAA J ,1992 ,25(5) :705.
- [2] Pering GA.J Composite Material ,1991 ,14:54.
- [3] Griffis C A.J Composite Material ,1991 ,15:427.
- [4] 葛新石,陈则韶.量热技术和热物性测定.合肥:中国科学技术 大学出版社,1990:155.
- [5] 朱德忠. 热物理测量技术. 北京:清华大学出版社, 1990:205.

2001 ,B180 :112 ~ 116.

- [10] Itina E, Marine W, Autric M.J A P, 1997, 82(7):3536~3542.
- [11] Gamaly E G, Rode A V, Luther-Davies B.J A P, 1999, 85(8):
  4213 ~ 4221.
- [12] Rode A V, Luther-Davies B, Camaly E G.J A P, 1999, 85 (8): 4222 ~ 4230.
- [13] 刘晶儒,白 婷.强激光与粒子束,2002,14(5):646~650.
- [14] 周 明,邵天敏,马洪涛.润滑与密封,2002(2):41~43.
- [15] Siemroth P ,Scheibe H J. IEEE Transcations on Plasma Science , 1990 ,18(16) :911 ~ 916.
- [16] Ong C K,Xu S Y,Zhou W Z *et al*. Review of Scientific Instruments, 1998, 69(10):3659 ~ 3661.
- [17] Zhou W Z, Chua D H C, Xu S Y et al. Supercond Sci Technol, 1999, 12:388 ~ 393.